

# 黒鉛/Ti 酸化物ハイブリッドキャパシタの電気化学特性

丸山洋史<sup>\*\*</sup>, 朴 金載<sup>\*\*\*</sup>, 芳尾真幸<sup>\*\*\*\*</sup>, 中村博吉<sup>\*</sup>

## Electrochemical Performance of Graphite/Titanium Oxide Hybrid Capacitor

By

Hirofumi MARUYAMA, Gumjae PARK, Masaki YOSHIO, Hiroyoshi NAKAMURA

**Abstract:** A hybrid capacitors of Graphite/Titanium Oxide using a MCMB 6-28 cathode and a  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  or a  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode have been carried out. The electrochemical performance of hybrid capacitors were characterized by galvanostatic charge-discharge measurement using organic electrolyte. MCMB 6-28/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  of initial discharge capacity was larger than that of MCMB 6-28/ $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . However MCMB 6-28/ $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  of cycle performance was higher than that of MCMB 6-28/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . The potential difference of the couple MCMB 6-28/ $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  is 0.15 V lower than that of MCMB 6-28/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , which lead to a lesser electrolyte decomposition. The latter improved MCMB 6-28/ $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  cycle performance.

**Key words:** Hybrid capacitor, Graphite, Titanium oxide anode,  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

### 1 緒 言

電気二重層キャパシタは両電極に表面積の広い活性炭(AC)を用いており、充電放電はイオンの吸着脱着過程によるため化学反応が起こらず、酸化還元反応で充電放電する二次電池と比較して、急速充放電特性に優れ、サイクル特性が良く、高い安全性を有するといった長所が挙げられる。一方、エネルギー密度が低いいため、Wh 当たりの価格が高価であるといった短所がある。

当研究室では正極に比較的結晶性の高い黒鉛系カーボン材料、負極に活性炭を用いたメガロキャパシタンスキャパシタにより、従来型の電気二重層キャパシタより 4 倍以上の高エネルギー密度化したことを見出し報告している<sup>1-3)</sup>。従来型の電気二重層キャパシタは活性炭の表面積が大きいため、電圧を上げると電解液の分解が起こり、セル電圧は 2.5 V であるが、メガロキャパシタンスキャパシタではセル電圧は 3.5 V 付近まで使用可能である。また正極に黒鉛系カーボン材料を使用し、負極には  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>4)</sup>や  $\text{TiO}_2$ <sup>5)</sup>などの金属酸化物を使用して Li イオンを挿入させる、新規蓄電システムを見出し報告している。

本研究では、正極に黒鉛、負極に Ti 酸化物を使用したハイブリッドキャパシタを作製し、キャパシタ特性を検討した。

### 2 実 験

負極活物質は合成したチタン酸リチウムを用いた。負極活物質チタン酸リチウムは所定の mol 比で  $\text{TiO}_2$ (アナターゼ)と  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  を固相法により混合粉碎し、焼成温度を 800°C で  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (スピネル構造)、1100°C で  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ラムスデライト構造)を合成した。正極活物質の黒鉛は MCMB 6-28(大阪ガス)を使用した。それぞれの活物質と導電性バインダー(CB)を 10:6 の割合で加えて、混練して電極を作製した。電解液は 1.0 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(=1:2)$ を用いた。電気化学特性はコインセルにより評価し、定電流充放電テストを行った。さらに充放電曲線を詳しく解析するために四極式セルを用いて、検討した。

### 3 結果と考察

Fig.1 に合成した二種類のチタン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の XRD パターンを示す。どちらの試料もそれぞれ JCPDS カードの XRD パターンと一致しており、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ であることを確認した。また XRD のピーク 2  $\theta$  値から計算した格子定数は、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が  $a=5.00\text{\AA}$ ,  $b=9.54\text{\AA}$ ,  $c=2.94\text{\AA}$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が  $a=8.39\text{\AA}$ であり、この値は文献値と一致した<sup>6-7)</sup>。

Fig.2 には対極にリチウムを用いた時の、MCMB 6-28,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の充放電曲線を示す。正極材料の MCMB 6-28 は 4.5 V まで急激に電位が増加し、4.9 V までゆるやかな増加をするプロファイルを示し、負極材料のチタン酸リチウムに比べて可逆容量が著しく小さく、

平成 22 年 6 月 1 日受理

\*工学系研究科循環物質化学専攻

\*\*循環物質工学専攻

\*\*\*産総研大阪センター

\*\*\*\*佐賀大学先端教育施設

©佐賀大学工学計研究科

不可逆容量が大きい。また負極材料の  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  と  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  を比較すると  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の方が容量は大きくなり、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  では充放電曲線はスピネル特有の平坦な電位を示し、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  は徐々に電位が低くなっていく S 字曲線を示し均一固相反応を示している。

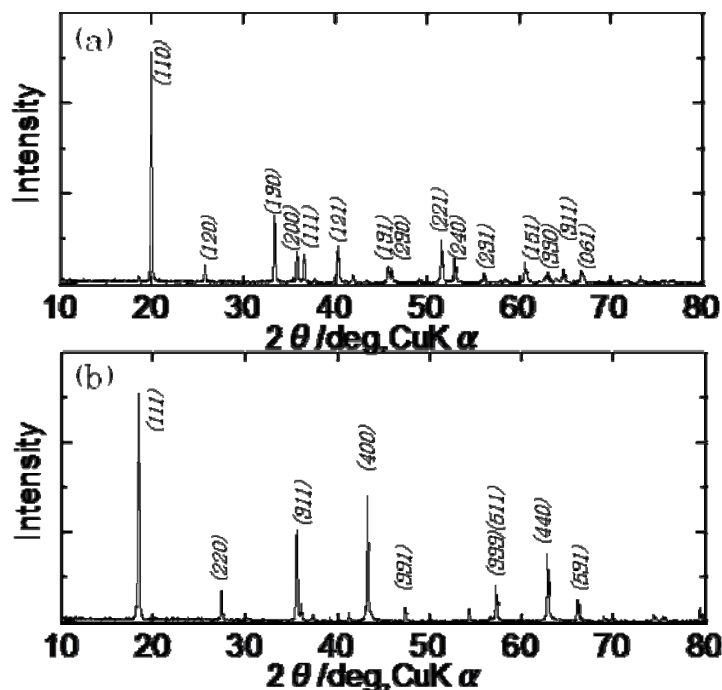


Fig.1 The XRD patterns for titanium oxide. : (a) $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , (b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

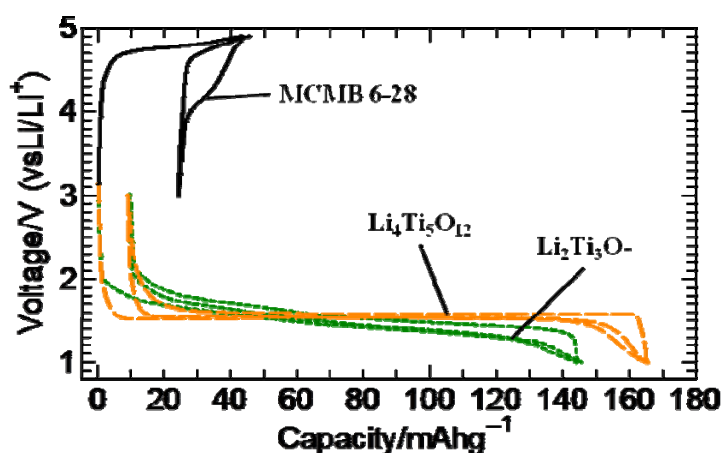


Fig.2 The typical charge-discharge curves for MCMB 6-28/Li,  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ /Li,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Li cells at  $0.4 \text{ mA/cm}^2$ .

Fig.3 に正極に MCMB6-28、負極にチタン酸リチウムを使用した時の 1 サイクル目と 2 サイクル目の充放電曲線を示す。両キャパシタともに電圧を 4.0 V に増加することにより大幅に容量は増加し、どちらの電圧範囲においても、放電容量は MCMB 6-28/ $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  よりもの MCMB 6-28/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の方が大きい値を示した。MCMB

6-28/ $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  の方が平均電圧が低くなるのは、Fig.2 で示した  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  の充放電曲線の電圧が低くなっていく S 字の電圧曲線に反映している。また Fig.3 の充電初期の曲線は、直線的に急激に電圧が上昇し、2.6 V 以上でゆるやかな上昇を示し、3.5 V 以上で直線の傾きが変化していた。このことについては Fig.6 の Ex-situ XRD で検討した。放電の初期はゆるやかな曲線を示し、2.0-2.5 V より急激に電圧が減少した。

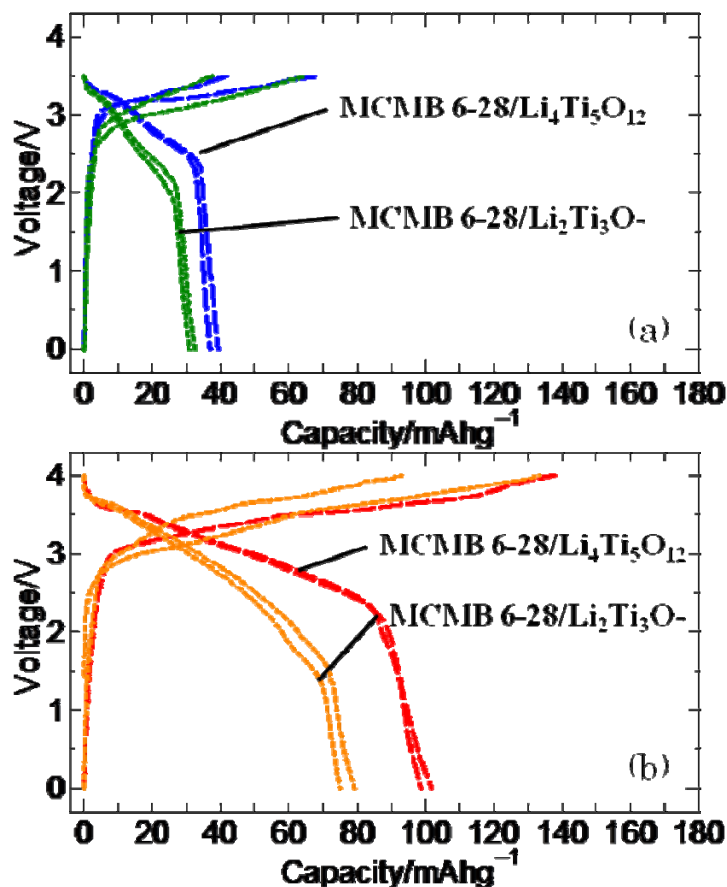


Fig.3 The 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> charge/discharge curves for MCMB 6-28/titanium oxide at  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  for cut-off voltages a) 0-3.5 V, b) 0-4.0 V.

Fig.4 には正極に MCMB6-28、負極にチタン酸リチウムを使用した時の放電容量のサイクル特性を示す。電圧範囲 0-3.5 V において、初めの数十サイクルでは MCMB 6-28/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の方が放電容量は大きいですが、MCMB 6-28/ $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  の方は 40 サイクル位から非常にサイクル特性が安定しており、200 サイクル後では MCMB 6-28/ $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  の方が放電容量が大きいことがわかった。電圧範囲 0-4.0 V でも同様に、MCMB 6-28/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の方が初めは放電容量は大きいですが、200 サイクル後では MCMB 6-28/ $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  の方が放電容量が大きくなった。

Table.1 に Fig.4 の値から計算した初期放電容量と 200 サイクル後の容量維持率を示す。この表から容量維持率は

MCMB 6-28/Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の方が高いことがわかる. さらに電圧範囲 0-3.5V での MCMB 6-28/Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の 200 サイクル後の容量維持率はほぼ 100% という値を示し, サイクル特性がかなり良好であることがわかった. 電圧を上げると電解液の分解などにより特性が劣化するため, 高電圧にすると電解液分解抑制のための添加材入り電解液の使用が望まれる<sup>8)</sup>.

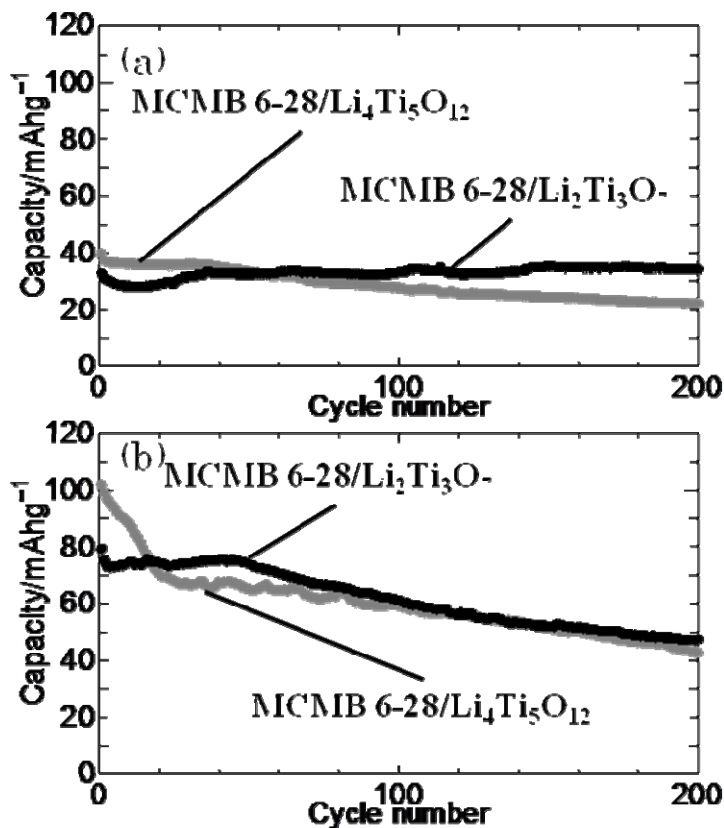


Fig.4 The Cycle performance for MCMB 6-28/titanium oxide at 0.5 mA/cm<sup>2</sup> for cut-off voltages a)0-3.5 V, b)0-4.0 V.

Table.1 The capacity retention (%) of MCMB 6-28/1M LiPF<sub>6</sub>-EC/DMC(1:2)/titanium oxide.

	MCMB 6-28/Li <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	MCMB 6-28/Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
0-3.5 V	105(%)	55.4(%)
0-4.0 V	60.0(%)	43.9(%)

Fig.5 に MCMB 6-28/チタン酸リチウムの電圧範囲 0-3.5 V における四極式セルによる充放電曲線を示す. 参照電極に金属 Li を使用し, 正極電位と負極電位の変化を検討した. 左の縦軸はセル電圧を示しており, 実線がセル電圧を示す. 右の縦軸は Li 参照電極に対する電位を示しており, 破線が正極 MCMB 6-28 の電位, 点線が負極チタン酸リチ

ウムの電位を示している. この二つのグラフの負極電位を比較すると, MCMB 6-28/Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の場合では徐々に電位が減少し, MCMB 6-28/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の場合は電位が平坦でほぼ一定であることから, 負極電位は充電末期において MCMB 6-28/Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の方が低くなることがわかった. 3.5 V までの充電電圧に設定すれば, 当然正極電位も充電末期で MCMB 6-28/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> よりも MCMB 6-28/Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の方が低くなることが予測され, 実験結果は Fig.5 に示されるように予測と一致した. その 1 サイクル目の充電末期の正極電位は, MCMB 6-28/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の方の電極電位は +0.15 V 高い値になった. この電位が高くなることにより MCMB 6-28/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の正極表面では電解液の酸化分解がより起こりやすいことがわかり, 電解液の分解が MCMB 6-28/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> によりサイクル特性が劣化した一因と考えられる.

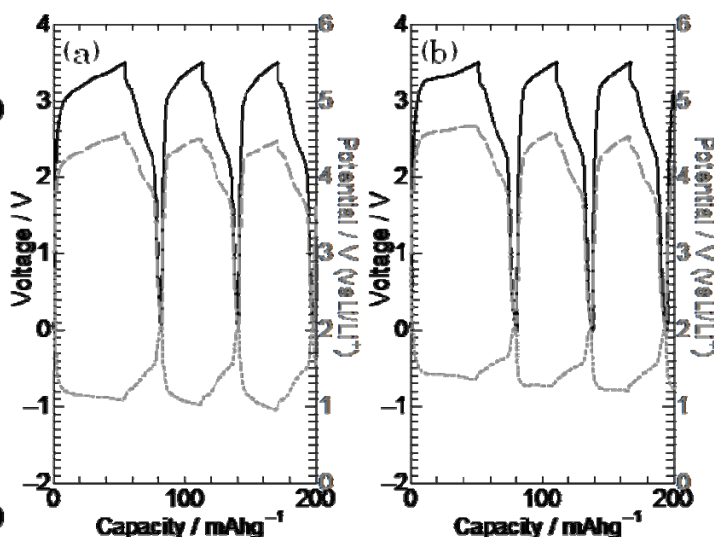


Fig.5 The potential profiles for MCMB 6-28/titanium oxide systems. a) MCMB 6-28/Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, (b) MCMB 6-28/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

Fig.6 に MCMB 6-28/Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> と MCMB 6-28/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の上限電圧を変化させたときの, 充電状態での MCMB 6-28 正極の XRD パターンを示す. このとき充電していない時のグラファイト(002)面の基本ピークは 2θ=26.5 °である. Fig.6 よりどちらの負極材料を使用したときでも, 上限電圧を増加すると 3.3 V 付近からグラファイトの層間の(002)面のピークが低角度側にシフトしていることを示している. これはグラファイトの層間が広がり, 電解液のアニオンがグラファイト層間に挿入していることを示している. 本研究での充放電電圧範囲 0-3.5 V では, Fig.6 で示したようにアニオンはグラファイトに挿入し, グラファイトのピークは 24.2 °付近までシフトした. また 0-4.0 V ではピークは 22.8 °付近にシフトした. このことより上限電圧 3.5 V では, 4.0 V に比べてグラファイトの層間へのアニオンの挿入が少ないと考えられ, このときの Stage 構造をブラッグの (1) 式とグラファイトの平均層間距離の (2) 式より

計算した。(2)式はDahnら<sup>9)</sup>により報告され、PF<sub>6</sub>アニオン半径(2.54Å)の半分の値(1.27Å)が層間を広げると仮定した式で、nがステージ構造番号である。(2)式より計算すると3.5Vでは、どちらの場合もstage3の構造で、4.0VではStage2またはStage3の構造であることがわかった。これらの結果より充放電において電圧範囲0-3.5Vで、電圧範囲0-4.0Vよりも、グラファイトの膨張収縮による構造劣化が少ないことがわかった。また、負極の構造変化もEx-situ XRDにより検討したが、上限電圧を上げてても格子定数に変化はなく、構造変化もしておらず、容量劣化は正極に起因していることがわかった。

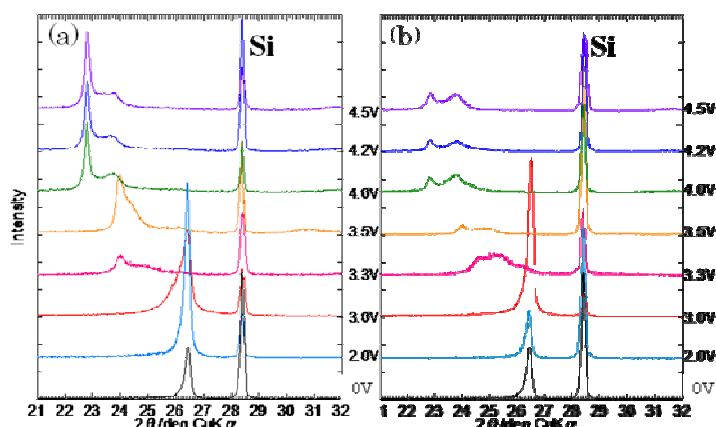


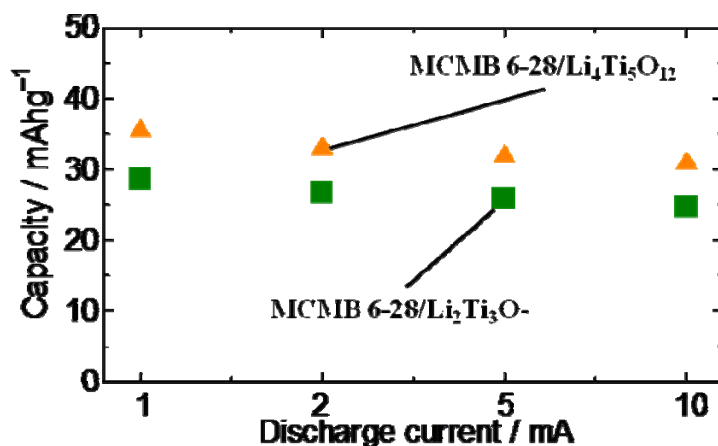
Fig.6 Ex-situ XRD patterns of the MCMB 6-28 (graphite) with (a) Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, (b) Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> electrodes during the first charging process of MCMB 6-28/titanium oxide energy storage systems.

$$2 d_{n(002)} \sin \theta = 1.5405 \text{ \AA} \quad (1)$$

$$d_{n(002)} = \frac{3.36(n-1)+4.63}{n} \quad (2)$$

Fig.7にMCMB 6-28/Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>とMCMB 6-28/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>のレート特性を示す。二つのセル共にレートを大きくしても放電容量の減少が小さく安定しており、良好なレート特性であることがわかり、10 mAで約35 Cであった。電流1 mAの容量と10 mAの容量から計算した容量維持率は、MCMB 6-28/Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>は83%, MCMB 6-28/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>は87%でありほぼ同じ値であった。

Fig.7 The rate capabilities of MCMB 6-28 / DMC(1:2)/titanium oxide.



## 4 結 論

本研究では MCMB 6-28/Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> と MCMB 6-28/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ハイブリッドキャパシタの電気化学特性について検討した。

MCMB 6-28/Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の方がMCMB 6-28/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>よりもサイクル特性が優れていることがわかった。この理由としてMCMB 6-28/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>の方がMCMB 6-28/Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>よりも充電末期での正極電位が+0.15 V 高い値であるため、より電解液の分解が起こりやすいことがわかった。正極の充放電メカニズムは3.3 V未満はアニオンの吸着脱着で、3.3 V以上はアニオンの挿入脱離反応であることがわかった。

## 参 考 文 献

- 1) H. Wang, M. Yoshio, *Electrochem. Comm.*, **8**, 1481 (2006)
- 2) M. Yoshio, H. Nakamura, H. wang, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **9**, A561 (2006)
- 3) H. Wang, M. Yoshio, A. Thapa, H. Nakamura, *J. Power Sources*, **169**, 375 (2007)
- 4) G.J. Park, H. Nakamura, M. Yoshio, D.W. Hwang, K. Takano, *The 75<sup>th</sup> meeting of The Electrochemical Society of Japan Abstracts No.:2Q09* (2008)
- 5) A.K. Thapa, H. Nakamura, M.Yoshio, N. Moriyama, T. Kawamura, *The 75<sup>th</sup> meeting of The Electrochemical Society of Japan Abstracts No.:2Q08* (2008)
- 6) M.E.A. Dompablo, A. Várez and F. García-Álvarado, *J. Solid State Chem.*, **153**, 132 (2000).
- 7) L. Yang, L. Gao, *J. Alloys and Compounds*, **485**(1-2), 93-97 (2009)
- 8) C. Wang, H. Nakamura, H. Komatsu, M.Yoshio, H.Yoshitake, *J. Power Sources*, **74**, 142 (1998)
- 9) J. A. Seel, J. R. Dahn et al., *J. Electrochem, Soc*, **147**, 892 (2000)